

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-102253

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C23C 16/30

(21)Application number : 08-292199

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1996

(72)Inventor : HOCHIDO YUKO  
KADOKURA HIDEKIMI  
MATSUMOTO MASAMICHI  
MATSUMOTO HIROSHI  
YOKOYAMA HIDECHIKA

## (54) PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING SILICON OXIDE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably producing a fluorine-contg. silicon oxide film as the low-permittivity interlayer insulating film of a semiconductor device by CVD.

SOLUTION: A fluorine-contg. silicon oxide film is formed on a substrate by chemical vapor deposition in this method. A tetrakis(fluoroalkoxy)silane compd. shown by  $\text{Si}(\text{OR}_1)_4$  (where  $\text{R}_1$  is a 2-3C straight or branched-chain fluoroalkyl group) and a gaseous oxidizing agent are used as the raw materials. As the silane compd., 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl or 2,2,2-trifluoroethyl is exemplified. The compd. is a liq. compd. having an appropriate vapor pressure, stable and low in corrosiveness and dangerousness, the compd. can be stably supplied, and hence the fluorine-contg. silicon oxide film is mass-produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【0010】CVD法のうち、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVDなどが使える。

【0011】

【実施例】

テトラキス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ  
条件

供給ガスとその供給量

Si [OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>

30 sccm

Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

30 sccm

O<sub>2</sub>

100 sccm

基板温度

400℃

反応室圧力

1 Torr

得られた膜のFT-IRスペクトルにおいて、940 cm<sup>-1</sup>の吸収から、SiF結合が生成していることがわかった。

【0012】

イソプロポキシ) シランを用いたSiOF膜の製造  
テトラキス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ  
イソプロポキシ) シラン/テトラエトキシシラン/O<sub>2</sub>  
のガスを用い、減圧プラズマCVD装置により2インチ  
シリコン基板に成膜した。

【発明の効果】本発明により、危険性の少ない、安定度の高い化合物を使うことにより、CVD法で、より安定してSiOF膜をつくる方法を提供することができた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学気相成長法により基板の上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法において、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  [式中、 $\text{R}^1$  は炭素原子数2～3の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を表す] で表されるテトラキス（フルオロアルコキシ）シラン化合物と酸化剤ガスを原料とするフッ素含有シリコン酸化膜の製造方法。

【請求項2】  $\text{R}^1$  が1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルまたは、2, 2, 2-トリフルオロエチルである請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、テトラキスフルオロアルコキシシラン化合物と酸化剤ガスを原料として化学気相成長法によりフッ素含有シリコン酸化膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの高集積化に伴い、信号遅延時間を低減させるために、層間絶縁膜に低誘電率が求められている。その中でフッ素含有シリコン酸化膜（以下 $\text{SiOF}$ 膜と表す）が有効でその製法、特性に関して、盛んに検討されている。 $\text{SiOF}$ 膜の製法としては、従来、 $\text{SiH}_4/\text{SiF}_4$ /酸化剤ガスや $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{C}_2\text{F}_6$ /酸化剤ガスの系でプラズマCVDを行う方法が主に検討されてきた。ここで酸化剤ガスとしては $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などがあげられる。更に第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集（平成8年3月26日）では、 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{O}_2$ 系のプラズマCVD（26p-N-7、東亜合成、服部ら）や $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}/\text{O}_3$ 系の常圧CVD（26p-N-4、NTT、池田ら）による $\text{SiOF}$ 膜の製法が開示されている。しかしCVDでも成膜の際、堆積時のフロー特性や安定供給が期待される $\text{Si}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ や $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ などのテトラキス（フルオロアルコキシ）シランを使ったCVDによる $\text{SiOF}$ 膜の製法はまだない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 現在シリコン酸化膜をつくるCVD原料として、最も一般的に用いられているのは、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ である。この化合物に近い物性をもち、取り扱い上安定な化合物で $\text{SiOF}$ 膜が作られれば、その工業的価値は大きい。F源としてフロンのようなガスでなく、常温で液体で蒸気圧のある化合物が好ましい。しかも一つの分子内にSiとFが含まれていれば膜組成の制御も容易になり得る。この一つとして、Si原子に直接F原子が結合した化合物、例えば $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ があるが、これは湿気や空気と反応して変質しやすく、人体に対する影響も懸念されるの

で、工業的に充分ではなく、満足できるものではない。

【0004】 本発明の目的は、取り扱いし易い化合物であるテトラキス（フルオロアルコキシ）シラン化合物を用いて、CVD法により $\text{SiOF}$ 膜を成膜する方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは長年、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を用いたシリコン酸化膜の形成について研究を続けてきた。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のエトキシ基を2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基や1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基に置換した化合物は、湿気や空気に比較的安定で、これらのCVDにより $\text{SiOF}$ 膜ができることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の最大の特徴は、 $\text{SiOF}$ 膜をCVD法でつくるための原料化合物としてテトラキス（フルオロアルコキシ）シランを用いることである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明におけるテトラキス（フルオロアルコキシ）シランとしては、例えば、テトラキス（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）シラン、テトラキス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ）シラン等があげられる。

【0007】 テトラキス（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）シランは、K. C. Kumara Swamyら、J. Am. Chem. Soc., vol. 112, 2341 (1990)によれば、テトラクロロシランとトリフルオロエタノールとの反応で得られ、沸点162～164℃の液体である。テトラキス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ）シランは、K. S. Mazdiyasniら、Inorg. Chem., vol. 10, 890 (1971)によれば、テトラクロロシランと（ヘキサフルオロイソプロポキシ）ナトリウムとの反応で得られ、沸点158℃の液体である。またテトラキス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ）シランは、特開平7-242675によれば、テトラキス（ジメチルアミノ）シランとヘキサフルオロイソプロパノールとの反応でも得られ、沸点161.5℃である。

【0008】 上記化合物は液体であり、現在シリコン酸化膜層間絶縁膜を作るのによく使用されているテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に蒸気圧が近いので、テトラエトキシシランと混合して安定して供給することも可能である。それにより膜中のフッ素含有量を希望するところに制御できる。またF原子が直接Si原子に結合しているトリエトキシフルオロシラン $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ に比べて、水や空気に対して安定であるので取り扱い易い。また腐食性も少ないので好ましい。

【0009】 本発明の酸化剤ガスとしては、酸素 $\text{O}_2$ 、オゾン $\text{O}_3$ 、酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}$ などがあげられる。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-102253

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 16/30

識別記号

F I

C 2 3 C 16/30

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-292199

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月27 日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田 5 丁目 1 番28号

(72) 発明者 寶地戸 雄幸

東京都練馬区石神井町 3 丁目 7 番 2 号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川町 1 丁目25番 7 号203室

(72) 発明者 松本 政道

埼玉県熊谷市箱田 5 丁目17番13号

(72) 発明者 松本 浩

埼玉県上尾市平方534番

(72) 発明者 横山 英親

埼玉県東松山市今泉285番 6 号

(54) 【発明の名称】 フッ素含有シリコン酸化膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の低誘電率層間絶縁膜として、フッ素含有シリコン酸化膜をCVD法で安定してつくる方法を提供することにある。

【解決手段】 気相化学成長法により、基板の上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法において、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  [式中、 $\text{R}^1$  は炭素原子数2～3の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を表す] で表されるテトラキス(フルオロアルコキシ)シラン化合物と酸化剤ガスを原料とするフッ素含有シリコン酸化膜を製造する方法。フルオロアルコキシとしては、具体的には1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシや2, 2, 2-トリフルオロエトキシである。該化合物は、適度な蒸気圧をもち、安定でかつ腐食性、危険性の低い液体化合物で、安定して供給可能であるので、フッ素含有シリコン酸化膜を量産することができる。